



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Off nlegungsschrift
①0 DE 196 38 599 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 17/06
C 11 D 11/00

②1 Aktenzeichen: 196 38 599.7
②2 Anmeld tag: 20. 9. 96
④3 Offenlegungstag: 26. 3. 98

DE 196 38 599 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Rähse, Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Kühne,
Norbert, 42781 Haan, DE; Jung, Dieter, Dr., 40723
Hilden, DE; Sandkühler, Peter, Dr., 41812 Erkelenz,
DE; Larson, Bernd, Dr., 41812 Erkelenz, DE; Paatz,
Kathleen, Dr., 40589 Düsseldorf, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels

⑤7 Es sollten teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelte Rohstoffe hierfür bereitgestellt werden, welche selbst bei verringerter Oberfläche, insbesondere bei einer Kugelform (Perlenform) eine verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wäßrigen Flotte aufweisen. Außerdem sollte das Verfahren ökonomisch günstig sein und auf kostspielige Trocknungsschritte verzichten können. Dabei sollten die teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffe hierfür Schüttgewichte oberhalb 600 g/l aufweisen und durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung hergestellt werden.

Dies wurde dadurch erreicht, daß zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wurde, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds enthält, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthielt, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wurde, mit den Maßgaben, daß

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei war und
- im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar ...

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 98 802 013/248

24/23

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schnelllöslichen, verdichteten teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür sowie derartig hergestellte Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffe hierfür, welche aus der Sicht des Verbrauchers eine signifikant besser Qualität aufweisen.

Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l gehören bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik. In den letzten Jahren ging mit der Erhöhung des Schüttgewichts auch eine Konzentration der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe einher, so daß der Verbraucher nicht nur weniger Volumen, sondern auch weniger Masse pro Wasch- oder Reinigungsvorgang dosieren mußte. Die Erhöhung des Schüttgewichts und insbesondere noch einmal die höhere Konzentration der Mittel an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen wurde im allgemeinen erkaufte durch eine aus der Sicht der Verbrauchers subjektiv schlechtere Löslichkeit, da langsamere Lösegeschwindigkeit des angewendeten Mittels. Diese unerwünschte Löseverzögerung wird unter anderem dadurch ausgelöst, daß eine Reihe praxisüblicher anionischer und nichtionischer Tenside und vor allem entsprechender Tensidmischungen bei der Auflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Derartige Vergelungen können bereits bei Tensidgehalten von 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, also bei durchaus in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Tensidmengen auftreten. Die Neigung zur Ausbildung von Gelen nimmt erfahrungsgemäß auch mit der immer kompakter werdenden Kornstruktur der Teilchen zu.

Die EP-B-0 486 592 beschreibt granulare beziehungsweise extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, die anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% und bis zu etwa 35 Gew.-% enthalten. Sie werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein fest s, rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel aus vorzugsweise wäßrigen Tensidpasten und/oder wäßrigen Polymerlösungen enthält, bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten und verrundet wird.

Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen Inhaltsstoffen, denen gegebenenfalls flüssige Inhaltsstoffe wie bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside zugemischt sind. Wie oben gesagt werden als Plastifizier- und/oder Gleitmittel in bevorzugten Ausführungsformen wäßrige Zubereitungen eingesetzt. Es kommen jedoch auch vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls wiederum in Abmischung mit Wasser, in Frage. Das Patent offenbart aber keine einzuhaltenden Verfahrensbedingungen für den Fall einer wasserfreien Extrusion. Die hergestellten Extrudate können entweder bereits als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder aber nachträglich mit anderen Granulaten oder Pulverkomponenten zu fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden. Durch die hohe Kompaktheit des Korns und die relativ hohen Tensidgehalte, aber auch durch die vom Verbraucher gewünschte Kugel- oder Perlenform, welche gegenüber herkömmlichen Granulaten eine wesentlich kleinere Oberfläche aufweisen, kann es in Abhängigkeit von den gewählten Tensidkombinationen zu den obenerwähnten Schwierigkeiten kommen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/15180 ist bekannt, daß die Lösegeschwindigkeit derartiger extrudierter Mittel dadurch verbessert werden kann, daß in dem festen Vorgemisch kurzkettige Alkylsulfate, insbesondere C₈- bis maximal C₁₆-Alkylsulfate eingesetzt werden, die auf eine bestimmte Art und Weise in das Vorgemisch eingebracht werden. Diese Maßnahme reicht jedoch nicht in allen Fällen aus, um die Lösegeschwindigkeiten des gesamten Mittels in dem gewünschten Maße zu erhöhen.

Die deutsche Patentanmeldung DE 195 19 139.0 schlägt zur Lösung des Konflikts zwischen hohem Verdichtungsgrad des einzelnen Korns, insbesondere des Extrudats, auf der einen Seite und der gleichwohl geforderten raschen und insbesondere vergelungsfreien Wiederauflösbarkeit des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels in wäßrigen Flotten vor, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 600 g/l, welche anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% enthalten, derart zu gestalten, daß mindestens zwei verschiedene granulare Komponenten eingesetzt werden, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist, wobei der Tensidgehalt der extrudierten Komponente einschließlich der Seifen maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige extrudierte Komponente, betragen soll. Weitere Tensidbestandteile des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels werden durch eine oder mehrere nicht-extrudierte Komponente(n) in das Mittel eingebracht. Dieses Verfahren löst zwar das Problem der Vergelung hochverdichteter und hochtensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittel bei der Anwendung in einer wäßrigen Flotte, es beinhaltet jedoch auch eine Reihe neuer Probleme. Es können Entmischungsvorgänge und dementsprechend Schwankungen in der Reproduzierbarkeit des angestrebten Wasch- oder Reinigungsergebnisses auftreten. Außerdem ist der extrudierte Anteil der Mittel nicht nur von hoher Dichte, die aufgetrockneten Extrudate sind gleichzeitig auch vergleichsweise hart. Unter den Bedingungen von Transport, Lagerung und Einsatz kann der vergleichsweise weichere Granulatanteil damit mechanischen Kräften ausgesetzt sein, die anteilsweise zu seiner Verkleinerung und damit zur Bildung von Staub- und Feinanteilen durch Abrieb führen.

Herkömmliche Verfahren arbeiten im allgemeinen sowohl mit festen als auch bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln; auch wäßrige Lösungen und/oder Dispersionen werden als Granulierhilfsmittel oder wie im Falle der EP-B-0 486 592 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel im breiten Umfang eingesetzt. Derartige Verfahrensweisen besitzen das Risiko, daß bereits während der Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel gelartige Strukturen entstehen, die zur Löseverzögerung bei der Wiederauflösung in der wäßrigen Flotte beitragen. Außerdem besitzen insbesondere die Verfahren, in denen Wasser, wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen als Granulierhilfsmittel eingesetzt werden, den Nachteil, daß in den meisten Fällen eine energetisch ungünstige Trocknung nachgeschaltet werden muß, um ein rieselfähiges bzw. lagerstabiles Endprodukt zu erhalten, und außerdem die häufig recht groben erhaltenen Agglomerate

zerkleinert und/oder gesiebt werden müssen (siehe auch "Size Enlargement by Agglomeration", W. Pietsch, John Wiley & Sons, 1990, Seite 180). Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß es durch das Anlösen fester und wasserlöslicher Bestandteile insbesondere unter dem Druckeinfluß während der Extrusion zu Partikelvergrößerungen sowie zu Kristallisationen kommen kann, welche sich im allgemeinen wiederum nachteilig auf das Löseverhalten der fertigen Mittel auswirken.

Eine Methode zur Herstellung von schweren Granulaten unter Zuhilfenahme eines wäßrigen Granulierhilfsmittels stellt die zweistufige Granulierung dar, wobei zunächst in einem üblichen Mischer/Granulator noch plastische Primäragglomerate erzeugt werden, welche anschließend in Apparaten wie einem Verrunder, Roto-coater, Marumerizer etc. mit flüssigem Bindemittel und/oder Staub nachträglich behandelt und üblicherweise anschließend getrocknet werden. Die Granulation und gleichzeitige Verrundung kann beispielsweise in Wirbelschichtgranulatoren, welche eine rotierende Scheibe beinhalten, durchgeführt werden. Dabei werden feste Ausgangsmaterialien zunächst in der Wirbelschicht fluidisiert und dann mit flüssigem Bindemittel, das über tangential ausgerichtete Düsen in das Wirbelbett eingegeben wird, agglomeriert ("Size Enlargement by Agglomeration", W. Pietsch, John Wiley & Sons, 1990, Seiten 450 bis 451). Im Prinzip kann diese Methode auch für nicht-wäßrige Verfahren angewandt werden (Schmelzcoating-Verfahren), wobei dann aber der Vorteil der Apparatur, eine gleichzeitige Trocknung bewirken zu können, nicht ausgenutzt wird.

In der Fachliteratur ("Size Enlargement by Agglomeration", W. Pietsch, John Wiley & Sons, 1990, Seiten 440 bis 441) sind nur zwei Methoden zur Granulierung unter hohem Druck bekannt, welche vollkommen wasserfrei durchgeführt werden können. Es handelt sich dabei um Tablettierungen in Tablettenpressen und um Walzenkompaktierungen, wobei im letztgenannten Verfahren üblicherweise Schülpen erzeugt werden, die nachträglich zu granularen, aber unregelmäßig geformten Produkten gebrochen werden. Aus diesem Grund werden in einigen Systemen sogenannte Prebriker eingesetzt, um bereits das Ausgangsprodukt für den eigentlichen Granulations- bzw. Mahlschritt von der Form her einheitlicher zu gestalten. Anschließend können unerwünschte Fein- und/oder Grobkornanteile der so hergestellten Granulate abgesiebt und gegebenenfalls recycelt werden.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-93/02176 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohen Schüttgewichten durch Zusammenfügen fester und flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei als feste Bestandteile beispielsweise Aniontenside und Buildersubstanzen und als flüssige Bestandteile Niotenside eingesetzt werden, wobei letztere in einem innigen Gemisch mit einem Strukturbrecher wie Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder ethoxyliertem C₈—C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO bereitgestellt wurden. Als flüssige nichtionische Tenside werden ethoxylierte lineare oder in 2-Stellung methylverzweigte Alkohole bevorzugt, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette und im Durchschnitt 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol aufweisen. Neben den obengenannten Strukturbrechern wird auch Wasser als prinzipiell geeigneter Strukturbrecher beschrieben, dessen Einsatz aber weniger bevorzugt ist, da die Mittel während der Lagerung aufgrund der inneren Trocknung der Mittel an Wasser verarmen können und damit der erwünschte Effekt der verbesserten Lösegeschwindigkeit durch Einsatz eines Strukturbrechers nicht mehr oder nicht mehr im vollen Umfang zum Tragen käme. Gemäß der Lehre dieser internationalen Patentanmeldung können die Mischungen aus Niotensiden und Strukturbrechern, welche entweder als Lösung oder als Dispersion vorliegen, in allen bekannten Granuliertverfahren eingesetzt werden, in denen separat hergestellte Compounds und/oder Rohstoffe zum Einsatz kommen. Auch der Einsatz in einem Extrusionsverfahren gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 (bzw. des europäischen Patents EP-B-0 486 592) ist möglich und sogar bevorzugt. Dementsprechend wird auch der Einsatz von wäßrigen Lösungen, Pasten oder wäßrigen Dispersionen nahegelegt, wobei das Wasser wie oben gesagt nicht als Strukturbrecher eingesetzt wird und üblicherweise im Anschluß an die Extrusion weggetrocknet wird. Eine Extrusion ohne Zugabe von Wasser wird nicht explizit nahegelegt; selbst im Beispielteil erfolgt zusätzlich und separat zu dem Niotensid-Strukturbrecher-Gemisch die Zugabe von wäßrigen Lösungen; vor allem nennt aber dieses Dokument auch keine Verfahrensbedingungen, unter denen eine wasserfreie Extrusion durchgeführt werden kann.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 337 330 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung des Schüttgewichts eines sprühtrockneten Waschmittels durch Granulierung in einem Mischer unter Zugabe von nichtionischen Verbindungen. Zu diesen zählen ethoxylierte und/oder propoxylierte nichtionische Tenside wie primäre oder sekundäre Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und 2 bis 20 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol, wobei insbesondere nichtionische Tenside mit 2 bis 6 EO und HLB-Werten von 11 oder weniger im Mischer zugesetzt werden. Auch Ethylenglykole und Propylenglykole können als nichtionische Verbindungen eingesetzt werden.

In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 711 828 wird ein Verfahren zur Herstellung von Tabletten beschrieben, wobei ein umhülltes teilchenförmiges Produkt verpreßt wird. Die Umhüllungssubstanz ist ein wasserlösliches Binde- oder Desintegrationsmittel mit Schmelztemperaturen zwischen 35 und 90°C. Als wesentliches Merkmal wird hier jedoch angegeben, daß die Kompaktierung/Tablettierung bei Temperaturen durchgeführt werden soll, die mindestens bei 28°C, auf jeden Fall aber unterhalb der Schmelztemperatur des Bindemittels liegen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/10071 ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit Schüttgewichten von mindestens 650 g/l und Tensidgehalten von mindestens 40 Gew.-% bekannt, wobei das Granuliertverfahren in einem Schritt in einem Mischer mit hoher Scherrate bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 60°C durchgeführt wird. Als feste Einsatzstoffe dienen Partikel mit einer Teilchengröße zwischen 0,1 und 500 µm, wobei mindestens 15 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße oberhalb von 50 µm aufweisen sollen, aber genügend kleine, feine Teilchen vorhanden sind, so daß eine besonders hohe Oberfläche des festen Einsatzmaterials resultiert. Als Bindemittel dienen Tensidmischungen aus Aniontensiden und Niotensiden in Gewichtsverhältnissen von 2 : 8 bis 8 : 2, welche bis zu 20 Gew.-% an Wasser aufweisen können. Als

nichtionische Tenside werden primäre C₁₂—C₁₅-Alkohole mit 3 bis 7 EO angegeben. Besonders vorteilhaft sind im Rahmen des angegebenen Verfahrens Tensidmischungen, welche bis zu 20 Gew.-% Wasser enthalten, da hierdurch die Viskosität der Mischung erhöht und der Prozeß besser kontrollierbar wird. Zusätzlich kann die Tensidmischung auch Polyethylenglykole enthalten.

In der US-amerikanischen Patentschrift US 5,108,646 wird die Herstellung von Builderagglomeraten beschrieben, wobei 50 bis 75 Gew.-Teile Aluminosilikate oder kristalline Schichtsilikate mit 20 bis 35 Gew.-Teilen eines Bindemittels agglomeriert werden. Geeignete Bindemittel sind vor allem hochviskos Aniontensidpasten, welche zwischen 0 und 90 Gew.-% Wasser enthalten können. Aber auch Polymere wie Polyethylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 20000 kommen in Betracht, ebenso wie Mischungen aus diesen und üblichen nichtionischen Tensiden wie C₉—C₁₆-Alkoholen mit 4 bis 8 EO, solange der Schmelzbereich nicht unter 35°C bzw. unter 45°C beginnt. Die Agglomeration findet in einem sogenannten Intensivmischer mit einem ganz bestimmten, relativ hohen Energieeintrag statt. Bei Energieeinträgen oberhalb der angegebenen Werte tritt eine Überagglomeration bis hin zu einer teigförmigen Masse ein, bei geringeren Energieeinträgen werden nur feinteilige Pulver oder sehr leichte Agglomerate mit einem unerwünscht breiten Kornspektrum erhalten.

Demgegenüber bestand die Aufgabe der Erfindung darin, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelte Rohstoffe hierfür herzustellen, welche selbst bei verringerter Oberfläche, insbesondere bei einer Kugelform (Perlenform) eine verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wäßrigen Flotte aufweisen. Außerdem sollte das Verfahren ökonomisch günstig sein und auf kostspielige Trocknungsschritte verzichten können.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei zunächst ein Vorgemisch hergestellt, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird. Dabei greifen die Maßgaben, daß

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
- im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktionaler, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter "im wesentlichen wasserfrei" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigen, d. h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45°C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden. Vorteilhafterweise weist das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden, also nicht in freier Form vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt.

Unter teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln werden im Rahmen der Erfindung vorzugsweise solche verstanden, die keine staubförmigen Anteile und insbesondere keine Teilchengrößen unterhalb von 200 µm aufweisen. Insbesondere sind derartige Teilchengrößenverteilungen bevorzugt, welche zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser von mindestens 400 µm aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel, Compounds oder behandelten Rohstoffe zu mindestens 70 Gew.-%, vorteilhafterweise zu mindestens 80 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung darüber bis hin zu 100 Gew.-% aus kugelförmigen (perlenförmigen) Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, welche mindestens 80 Gew.-% Teilchen zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist.

Unter Wasch- oder Reinigungsmitteln werden derartige Kompositionen verstanden, die zum Waschen oder Reinigen eingesetzt werden können, ohne daß üblicherweise weitere Inhaltsstoffe zugemischt werden müssen. Ein Compound hingegen besteht aus mindestens 2 üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Bestandteilen; Compounds werden normalerweise aber nur in Mischung mit anderen Bestandteilen, vorzugsweise zusammen mit anderen Compounds eingesetzt. Ein behandelter Rohstoff ist im Rahmen dieser Erfindung ein relativ feinteiliger Rohstoff, der durch das erfindungsgemäße Verfahren in ein gröberes Teilchen überführt wurde. Strenggenommen ist ein behandelter Rohstoff im Rahmen der Erfindung ein Compound, wenn das Behandlungsmittel ein üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzter Inhaltsstoff ist.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Inhaltsstoffe können — mit Ausnahme der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen

Tenside — separat hergestellte Compounds, aber auch Rohstoffe sein, welche pulverförmig oder partikulär (feinteilig bis grob), auf jeden Fall aber bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in fester Form vorliegen. Als partikuläre Teilchen können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellte Beads oder (Wirbelschicht-) Granulate etc. eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Compounds an sich ist unwesentlich für die Erfindung mit der Ausnahme des Wassergehalts, der so bemessen sein muß, daß das Vorgemisch wie oben definiert im wesentlichen wasserfrei ist und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser enthält. Ebenso ist es möglich, daß im Vorgemisch feste Compounds eingesetzt werden, die als Träger von Flüssigkeiten, beispielsweise flüssigen nichtionischen Tensiden oder Silikonöl und/oder Paraffinen, dienen. Diese Compounds können Wasser in dem oben angegebenen Rahmen enthalten, wobei die Compounds rieselfähig sind und auch bei höheren Temperaturen von mindestens 45°C rieselfähig bzw. zumindest förderbar bleiben. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß im Vorgemisch Compounds mit maximal 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung mit maximal 7 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Vorgemisch, eingesetzt werden. Freies Wasser, also Wasser, das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher "in flüssiger Form" vorliegt, ist vorzugsweise gar nicht im Vorgemisch enthalten, da bereits sehr geringe Mengen, beispielsweise um 0,2 oder 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, ausreichen, um das an sich wasserlösliche Bindemittel anzulösen. Dies hätte zur Folge, daß der Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt herabgesetzt und das Endprodukt sowohl an Rieselfähigkeit als auch an Schüttgewicht verlieren würde.

Überraschenderweise hat es sich erwiesen, daß es keineswegs gleichgültig ist, an welchen festen Rohstoff bzw. in welchem festen Compound das Wasser gebunden ist. So ist das Wasser, das an Buildersubstanzen wie Zeolith oder Silikate (Beschreibung der Substanzen siehe unten), insbesondere wenn das Wasser an Zeolith A, Zeolith P bzw. MAP und/oder Zeolith X gebunden ist, als weniger kritisch anzusehen. Hingegen ist es bevorzugt, daß Wasser, welches an andere feste Bestandteile als an die genannten Buildersubstanzen gebunden ist, vorzugsweise in Mengen von weniger als 3 Gew.-% im Vorgemisch enthalten ist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist es daher bevorzugt, daß der Gehalt an gebundenem Wasser im Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt und/oder der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser weniger als 7 Gew.-% und insbesondere maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Vorgemisch gar kein Wasser enthält, das nicht an die Buildersubstanzen gebunden ist. Dies ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren, da in der Regel durch die Rohstoffe und Compounds zumindest immer Spuren von Wasser eingeschleppt werden.

Der Gehalt der im Vorgemisch eingesetzten festen Compounds an bei Temperaturen unterhalb 45°C nichtwäßrigen Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise ebenfalls bzw. zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 6 Gew.-%, wiederum bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere werden in dem Vorgemisch feste Compounds eingesetzt, welche übliche bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthalten, die nach allen bekannten Herstellungsarten — beispielsweise durch Sprühtrocknung, Granulierung oder Bedüsung von Trägerbeads — separat hergestellt wurden. Auf diese Weise können Vorgemische hergestellt werden, welche beispielsweise bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise darunter, insbesondere bis maximal 8 Gew.-% und beispielsweise zwischen 1 und 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, bezogen auf das fertige Mittel, zulassen.

Compounds, welche Wasser in der oben angegebenen Form enthalten und/oder als Träger für Flüssigkeiten, insbesondere für bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside dienen, also diese bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffe enthalten und erfindungsgemäß eingesetzt werden können, weisen auf keinen Fall einen Erweichungspunkt unterhalb 45°C auf. Ebenso weisen die separat eingesetzten Einzelrohstoffe einen Schmelzpunkt von wenigstens 45°C auf. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt aller im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds oberhalb von 45°C und vorteilhafterweise bei mindestens 50°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung mindestens 90 Gew.-% der im Vorgemisch eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt auf als unter den Verfahrensbedingungen erreicht werden. In der Praxis werden die Verfahrenstemperaturen schon allein aus ökonomischen Gründen nicht oberhalb von 150°C, vorzugsweise nicht oberhalb von 120°C liegen. Somit werden mindestens 80 Gew.-% der eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt oberhalb von 150°C aufweisen. In der Regel liegt der Erweichungspunkt oder der Schmelzpunkt sogar weit oberhalb dieser Temperatur. Falls Inhaltsstoffe eingesetzt werden, die sich unter Temperatureinfluß zersetzen, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat, so liegt die Zersetzungstemperatur dieser Inhaltsstoffe bei einem Druck von 1 bar und insbesondere bei höheren Drucken, die in den erfindungsgemäßen und bevorzugten Extrusionsverfahren vorliegen, ebenfalls signifikant oberhalb von 45°C.

Das Vorgemisch kann zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische, Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol (genauere Beschreibung siehe unten). Die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside kann in den Mengen erfolgen, die noch sicherstellen, daß das Vorgemisch in rieselfähiger Form vorliegt. Falls derartige flüssige Niotenside in das Vorgemisch eingebracht werden, so ist es bevorzugt, daß flüssige Niotenside und das desintegrierend wirkende Bindemittel getrennt voneinander in das Verfahren eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die flüssigen Niotenside in einem kontinuierlichen Produktionsverfahren insbesondere mittels Düsen auf den Pulverstrom aufgebracht und von letzterem aufgesaugt.

Das Vorgemisch enthält aber auch mindestens einen Rohstoff oder mindestens ein Compound, welches oder welches als Bindemittel dient, zwar bei Raumtemperatur fest ist, während der Verdichtung unter den Verfah-

rensbedingungen aber flüssig in Form einer Schmelze vorliegt. Das Bindemittel selber kann einmal geschmolzen auf das Vorgemisch aufgedüst oder zu dem Vorgemisch zugetropft werden, zum anderen hat es sich aber auch als vorteilhaft erwiesen, das Bindemittel in fester Form als Pulver in das Vorgemisch einzubringen. Der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt liegt bei einem Druck von 1 bar bei mindestens 45°C und (insbesondere aus ökonomischen Gründen) vorzugsweise unterhalb von 200°C, insbesondere unterhalb von 150°C. Wird der Binder in Form einer Schmelze in das Vorgemisch eingebracht, so beträgt die Temperatur in dem Schmelzgefäß benfalls mehr als 45°C bis maximal etwa 200°C, wobei die Temperatur in dem Schmelzgefäß die Schmelztemperatur bzw. die Temperatur des Erweichungspunkts des Bindemittels bzw. der Bindemittelmischung durchaus signifikant übersteigen kann.

Die Art des geeigneten Bindemittels und die Temperatur im Verfahrensschritt der Verdichtung sind voneinander abhängig. Da es sich als vorteilhaft erwiesen hat, wenn das Bindemittel im Verfahrensschritt der Verdichtung so homogen wie möglich in dem zu verdichtenden Gut verteilt ist, müssen in dem Verfahrensschritt der Verdichtung Temperaturen vorliegen, bei denen das Bindemittel zumindest erweicht, vorzugsweise aber vollständig und nicht nur partiell in aufgeschmolzener Form vorliegt. Wird also ein Bindemittel mit hohem Schmelzpunkt bzw. hohem Erweichungspunkt gewählt, so muß in dem Verfahrensschritt der Verdichtung eine Temperatur eingestellt werden, welche das Aufschmelzen des Bindemittels sicherstellt. Hinzu kommt, daß in Abhängigkeit von der gewünschten Zusammensetzung des Endprodukts auch temperatursensitive Rohstoffe verarbeitet werden sollen können. Hier wird die obere Temperaturgrenze durch die Zersetzungstemperatur des sensitiven Rohstoffes gegeben, wobei es bevorzugt ist, signifikant unterhalb der Zersetzungstemperatur dieses Rohstoffes zu arbeiten. Hingegen ist die untere Grenze für den Schmelzpunkt bzw. den Erweichungspunkt deshalb von so hoher Bedeutung, da bei Schmelzpunkten bzw. Erweichungspunkten unterhalb von 45°C in der Regel ein Endprodukt erhalten wird, das schon bei Raumtemperatur und leicht erhöhten Temperaturen um 30°C, also bei sommerlichen Temperaturen und unter Lager- bzw. Transportbedingungen zum Verkleben neigt. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20°C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.

Ohne sich auf diese Theorie beschränken zu wollen, ist die Anmelderin der Ansicht, daß durch die homogene Verteilung des Bindemittels innerhalb des Vorgemisches unter den Verfahrensbedingungen der Verdichtung die festen Compounds und die gegebenenfalls vorhandenen Einzelrohstoffe derart von dem Bindemittel umschlossen und anschließend miteinander verklebt werden, daß die fertiggestellten Endprodukte nahezu genau aus diesen vielen kleinen Einzelteilen aufgebaut sind, welche durch das Bindemittel, das die Aufgabe einer vorzugsweisen dünnen Trennwand zwischen diesen Einzelteilen übernimmt, zusammengehalten werden. In der idealisierten Form kann dabei von einer Wabenähnlichen Struktur ausgegangen werden, wobei diese Waben mit Feststoffen (Compounds oder Einzelrohstoffen) gefüllt sind. Bei Kontakt mit Wasser, auch mit kaltem Wasser, also beispielsweise zu Beginn eines maschinellen Waschvorgangs, lösen sich bzw. zerfallen diese dünnen Trennwände nahezu augenblicklich; überraschenderweise ist dies auch dann der Fall, wenn das Bindemittel an sich bei Raumtemperatur, beispielsweise aufgrund einer Kristallstruktur, nicht schnell in Wasser löslich ist. Vorzugsweise werden jedoch derartige Bindemittel eingesetzt, welche sich in einem wie unten angegebenen Testverfahren in einer Konzentration von 8 g Bindemittel auf 1 l Wasser bei 30°C innerhalb von 90 Sekunden nahezu vollständig lösen lassen.

Das oder die Bindemittel müssen also von der Art sein, daß die klebenden Eigenschaften auch bei Temperaturen, welche signifikant oberhalb des Schmelzpunkts bzw. des Erweichungspunktes liegen, noch erhalten bleiben. Andererseits ist es auch wesentlich für die Wahl der Art und der Menge des oder der eingesetzten Bindemittel(s), daß zwar die bindenden Eigenschaften nach dem Wiederabkühlen innerhalb des Endprodukts nicht verlorengehen, der Zusammenhalt des Endprodukts somit gesichert ist, daß jedoch das Endprodukt selber unter üblichen Lager- und Transportbedingungen nicht verklebt.

Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird einfachheitshalber nur noch von einem oder dem Bindemittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klargestellt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100°C und insbesondere bis 90°C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen — falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird — an das Bindemittel angepaßt werden.

Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃—C₃-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylol-propan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

Di vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylen-glykole mit relativen Molekülmassen

unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Stand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45°C aufweisen muß.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Rohstoffe erwiesen, welche Rohstoffe wasch- oder reinigungsaktiven Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45°C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C₁₂—C₁₈-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 80 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C₁₂—C₁₈-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Raumtemperatur an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch weniger als 2 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside, bezogen auf das Verfahrensendprodukt, bereitgestellt werden. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside aber kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt nicht im gewünschten Umfang genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind.

Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C₁₆—C₁₈-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C₁₂—C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C₁₆—C₁₈-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C₁₂—C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

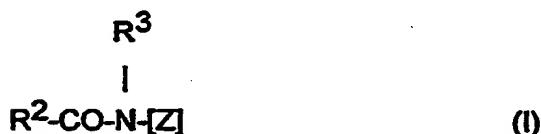
Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C₁₂—C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C₁₂—C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren.

Andere Rohstoffe wie Trimethylolpropylene etc (Handelsprodukte der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) können zwar in Bindemittelmischungen, insbesondere in Mischung mit Polyethylenglykolen, enthalten sein; sie können jedoch nicht als alleiniges Bindemittel eingesetzt werden, da sie zwar eine bindende/klebende Funktion erfüllen, jedoch keine desintegrierende Wirkung aufweisen.

Außerdem können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80°C und einen Schmelzpunkt

oberhalb von 140°C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleinige Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25 : 1 bis 1 : 5 unter besonderer Bevorzugung von 10 : 1 bis 2 : 1.

Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁—C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105 °C. Aber auch hier — wie bei den Alkylglykosiden — reichen im erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise Arbeitstemperaturen aus, welche oberhalb der Erweichungstemperatur, aber unterhalb der Schmelztemperatur liegen.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Vorgemisch beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Feststoffe zur Herstellung des festen und rieselfähigen Vorgemisches zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des Erweichungspunkts des Bindemittels liegen und insbesondere bei Temperaturen bis 35°C in einer üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtung miteinander vermischt. Zu diesen Feststoffen gehören auch solche, welche gemäß dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel dienen können. Hierzu zählen insbesondere Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder (Fett-)Alkylsulfate, aber auch Polymere wie polymere Polycarboxylate. Eine genauere Beschreibung der möglichen Aniontenside und Polymere erfolgt später in der Auflistung der möglichen Inhaltsstoffe. Die Funktion eines Gleitmittels kann zusätzlich auch von dem Bindemittel oder den Bindemitteln bzw. den Bindemittelmischungen wahrgenommen werden.

Die Bindemittel werden vorzugsweise als letzte Komponente zugemischt. Ihre Zugabe kann, wie oben bereits dargelegt, als Feststoff, also bei einer Verarbeitungstemperatur, die unterhalb ihres Schmelzpunktes bzw. ihres Erweichungspunkts liegt, oder als Schmelze erfolgen. Vorteilhafterweise wird aber die Zumischung unter derartigen Bedingungen durchgeführt, daß eine möglichst gleichmäßige, homogene Verteilung des Bindemittels in dem Feststoffgemisch erreicht wird. Bei sehr feinteiligen Bindemitteln kann dies bei Temperaturen unterhalb 40°C, beispielsweise bei Temperaturen des Bindemittels zwischen 15 und 30°C bewerkstelligt werden. Vorteilhafterweise weist das Bindemittel aber Temperaturen auf, bei denen es bereits in Form einer Schmelze, also oberhalb des Erweichungspunkts, insbesondere in Form einer vollständigen Schmelze, vorliegt. Bevorzugt Temperaturen der Schmelze liegen bei 60 bis 150°C unter besonderer Bevorzugung des Temperaturbereichs von 80 bis 120°C. Während des Mischvorgangs, der bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur erfolgt,

erstarrt die Schmelze nahezu augenblicklich, und das Vorgemisch liegt erfindungsgemäß in fester, rieselfähiger Form vor.

Das Zusammenfügen der Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung kann durch übliche Verfahren, in denen Verdichtungskräfte aufgewandt werden wie Granulieren, Kompaktieren, beispielsweise Walzenkompaktieren oder Extrudieren, oder Tablettieren und Pelletieren erfolgen.

Der eigentliche Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang erfolgt erfindungsgemäß bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20°C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20°C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es — insbesondere auch aus energetischen Gründen — besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperaturregelung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Vorzugsweise liegt die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten, insbesondere beträgt sie maximal 3 Minuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten werden. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die im Rahmen der nun vorliegenden Erfindung mit Ausnahme der obengenannten nichtionischen Tenside jedoch nicht in flüssiger und insbesondere nicht in wäßriger, sondern in fester Form in das Vorgemisch eingebracht werden.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung nun vor, daß die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das eingesetzte Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis 75°C auf; Verfahrenstemperaturen, welche maximal 10°C und insbesondere maximal 5°C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt, haben sich dann als besonders günstig erwiesen.

Unter diesen Verfahrensbedingungen übt das Bindemittel zusätzlich zu den bisher genannten Wirkungsweisen auch noch die Funktion eines Gleitmittels aus und verhindert oder verringert zumindest das Anstehen von Anklebungen an Apparatewänden und Verdichtungswerkzeugen. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung im Extruder, sondern gleichermaßen auch für die Verarbeitung beispielsweise in kontinuierlich arbeitenden Mischern/Granulatoren oder Walzen.

Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 60°C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 60°C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, daß Austrittstemperaturen — vor allem im Extrusionsverfahren — von 40 bis 55°C besonders vorteilhaft sind.

Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren bevorzugt, die entstandenen Primärgranulate/Kompaktate einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen, insbesondere einer Verrundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlenförmige) Körner erhalten werden können.

Es ist das Wesen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Teilchengrößenverteilung des Vorgemisches wesentlich breiter angelegt ist als die des erfindungsgemäß hergestellten und erfindungsgemäßen Endprodukts. Dabei kann das Vorgemisch wesentlich größere Feinkornanteile, ja sogar Staubanteile, gegebenenfalls auch grobkörnigere Anteile enthalten, wobei es jedoch bevorzugt ist, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei — d. h. mit Ausnahme von Wassergehalten ("Verunreinigungen") der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei — durchgeführt wird, ist nicht nur die Gefahr der Vergelung der tensidischen Rohstoffe bereits im Herstellungsprozeß minimiert bis ausgeschlossen, zusätzlich wird auch ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können.

Es hat sich herausgestellt, daß das Wiederauflöseverhalten von erfindungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmitteln im Gegensatz zu herkömmlich hergestellten Mitteln jetzt im wesentlichen nur noch von dem Löseverhalten der Einzelkomponenten abhängig ist; je mehr Komponenten enthalten sind, die relativ schnell löslich sind, desto schneller sind auch die fertigen Mittel löslich; je mehr relativ langsam lösliche Komponenten enthalten sind, desto langsamer lösen sich auch die Mittel. Unerwünschte Interaktionen während der Wiederauflösung wie Gelierungen etc. spielen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei Wasch- oder Reinigungsmitteln mit sehr hohen Dichten, beispielsweise oberhalb, von 750 und 800 g/l, offensichtlich keine Rolle mehr. Die so hergestellten Mittel, Compounds und behandelten Rohstoffe weisen damit eine verbesserte Lösegeschwindigkeit gegenüber derartigen Mitteln, Compounds und behandelten Rohstoffen auf, welche zwar dieselbe Endzusammensetzung aufweisen, aber nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, also nicht mittels einer Schmelze unter wasserfreien Bedingungen hergestellt wurden.

Dementsprechend ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde und dessen Löseverhalten nur noch von dem Löseverhalten der eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds abhängig ist. Ohne sich auf diese Theorie beschränken zu wollen, geht die Anmelderin davon aus, daß dieses besondere Löseverhalten durch eine Wabenähnliche Struktur der Teilchen bewirkt wird, wobei diese Waben mit Feststoff gefüllt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein granulares oder extrudiertes Waschmittel bereitgestellt, das zu mindestens 80 Gew.-% aus erfindungsgemäß hergestellten Compounds und/oder behandelten Rohstoffen besteht. Insbesondere besteht ein granulares oder extrudiertes Waschmittel zu mindestens 80 Gew.-% aus einem erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulat oder Basisextrudat. Die restlichen Bestandteile können nach jedem bekannten Verfahren hergestellt und zugemischt worden sein. Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß auch diese restlichen Bestandteile, welche Compounds und/oder behandelte Rohstoffe sein können, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden. Insbesondere wird dadurch ermöglicht, Basisgranulate und restliche Bestandteile mit angenähert gleicher Rieselfähigkeit, Schüttgewicht, Größe und Teilchengrößenverteilung herzustellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind erfindungsgemäß hergestellte Compounds und behandelte Rohstoffe, beispielsweise Buildergranulate(-extrudate), Bleichaktivatorgranulate(-extrudate) oder Enzymgranulate(-extrudate).

Mit besonderer Bevorzugung werden Basisgranulate, Compounds und behandelte Rohstoffe bereitgestellt, welche Kugelform bzw. Perlenform aufweisen.

Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäß hergestellten Verfahrensendprodukte ein sehr hohes Schüttgewicht auf. Das Schüttgewicht liegt vorzugsweise oberhalb von 700 g/l, insbesondere zwischen 750 und 1000 g/l. Selbst wenn die Extrudate mit anderen Inhaltsstoffen, welche niedrigere Schüttgewichte aufweisen, aufbereitet werden, sinkt das Schüttgewicht des Endprodukts nicht in dem Umfang, wie es normalerweise erwartet worden wäre. Es wird vermutet, daß angenähert kugelförmige Mittel und insbesondere Extrudate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, eher der Idealgestalt einer Kugel mit glatter, "verschmierter" Oberfläche ähneln als die nach herkömmlich und insbesondere wäßrigen Verfahren hergestellten Mittel und Extrudate. Dadurch wird eine bessere Raumauffüllung erreicht, die zu einem höheren Schüttgewicht führt, selbst wenn Komponenten zugemischt werden, die weder Kugelstruktur noch ein derart

hohes Schüttgewicht aufweisen.

Die erhaltenen teilchenförmigen Verfahrensendprodukte können entweder direkt als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen P 195 24 287.4 und P 195 47 457.0 dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration, wobei dieselben Bindemittel wie in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulate wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen P 195 24 287.4 und P 195 47 457.0 verwiesen.

Unter Aufbereitung wird im allgemeinen verstanden, daß die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte als Compound dienen, zu denen andere Inhaltsstoffe, gegebenenfalls auch andere Compounds zugemischt werden. Hier sei auf die Beschreibungen der zitierten Patentanmeldungen und Patentschriften, insbesondere also auf das europäische Patent EP-B-0 486 592 sowie die deutschen Patentanmeldungen P 195 19 139.0, P 195 24 287.4 und P 19 54 7457.0 verwiesen.

Es folgt nun eine detaillierte Beschreibung der möglichen Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bestandteile.

Wichtige Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und Inhaltsstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind Tenside, insbesondere Aniontenside, die wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. erfindungsgemäß hergestellten Mitteln enthalten sein sollten. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C_9 – C_{13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} – C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12} – C_{18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α -Sulfonylierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonylierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbeste der C_{12} – C_{18} -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} – C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbeste sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16} – C_{18} -Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16} – C_{18} -Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12} – C_{14} -Fettalkylsulfaten oder C_{12} – C_{18} -Fettalkylsulfaten mit C_{16} – C_{18} -Fettalkylsulfaten und insbesondere C_{12} – C_{16} -Fettalkylsulfaten mit C_{16} – C_{18} -Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C_{16} bis C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfurierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfurierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von etwa 5 : 1 bis 1 : 1 bevorzugt.

Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇—C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉—C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂—C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Eine bevorzugte Verwendung finden Alkyl(en)sulfat-Gemische, in denen der Anteil der Alkyl(en)reste zu 15 bis 40 Gew.-% auf C₁₂, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₄, zu 15 bis 25 Gew.-% auf C₁₆, zu 30 bis 60 Gew.-% auf C₁₈, und unter 1 Gew.-% auf C₁₀ verteilt sind.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside (und Seifen) können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanol-amin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten bzw. eingesetzt.

Neben den anionischen Tensiden und den kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden, sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂—C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉—C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃—C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂—C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂—C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂—C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch die bereits oben ausführlich beschriebenen Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x und die Polyhydroxyfettsäureamide der Formeln (I) und (II).

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind C₁₂—C₁₈-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichend n Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die

Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 195 03 061.3. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 195 13 391.9 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungs- verfahren eignen.

Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

Außer den Tensiden gehören vor allem die anorganischen und organischen Buildersubstanzen zu den wichtigsten Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P werden Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) und Zeolith NaP® (Handelsprodukt der Firma Degussa) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen, Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂—C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂—C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compounding, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für den Zeolith sind Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich können in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere Na^+ und Ca^{++} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus US-A-3,966,629, EP-A-0 026 529 und EP-A-0 028 432 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren,

Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerische Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten liegt im üblichen Rahmen und beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 196 00 018.1.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminocarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung P 195 40 086.0 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-

Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere. 5

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate wie die oben erwähnten löseverzögerten Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt — falls es nicht als Buildersubstanz eingesetzt werden soll, im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%, ansonsten darüber. 10

Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01222 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder durch deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei möglich, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt. 15

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze. 20

Zu Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln können auch saure Salze oder leicht alkalische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonate oder die obengenannten organischen Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt werden können. 25

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird. 30

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acylactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. 35 40 45 50

Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} — C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethyldiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethyldiamiden bevorzugt. 55 60

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet. 65

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Auch Oxireduktasen sind geeignet.

Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*,

Streptomyces griseus und Humicola insolens gewonnen enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu Phosphonaten können die Mittel noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethylan-laminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Beispiele

Die Mittel M1 und M2 wurden nach folgendem Verfahren hergestellt: In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus den festen Bestandteilen, einschließlich des Bindemittels, das in diesem Fall in fester Form zugegeben wurde, hergestellt. (In einer alternativen Ausführungsform erfolgte das Eindüsen des Bindemittels in das Vorgemisch in Form einer versprühbaren Schmelze; dies führte jedoch nicht zu Endprodukten mit signifikant verschiedenen Eigenschaften. Die Schmelze erstarrte nach dem Aufbringen auf das Feststoffgemisch innerhalb kurzer Zeit. Die übliche Verweilzeit im Mischer reichte hierzu aus.) Danach wurde die Mischung noch 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Granuliertopf auf Temperaturen zwischen 50 und 65°C, vorzugsweise auf 62°C, vorgewärmt war. Die Zugabe der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb 45°C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside erfolgte in den Pulverstrom durch das Versprühen durch Düsen. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck zwischen 50 und 100 bar, vorzugsweise um 78 bar, durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde eine Minute in einem marktängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer® verrundet und gegebenenfalls mit einem feinteiligen Pulver überzogen.

Das Schüttgewicht der hergestellten Extrudate lag bei 800 ± 50 g/l.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels M1 wurde ein homogenes Vorgemisch aus 61 Gew.-% des Sprühgetrockneten Granulats 1 (Zusammensetzung siehe unten), 6 Gew.-% C_{12} — C_{18} -Fettalkylsulfat (Zusammensetzung 92,00 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfurierte Anteile sowie 1,50 Gew.-% Wasser), 3 Gew.-% Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure (Pulverform), 20 Gew.-% Natriumperboratmonohydrat und als Binder 6 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000 hergestellt. In den Pulverstrom wurden 4 Gew.-%

C₁₂—C₁₈-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO eingesprüht. Das Vorgemisch wurde anschließend extrudiert. Das Extrudat wies bei der angegebenen Siebanalyse ein Schüttgewicht von 758 g/l auf und erzielte im unten beschriebenen Löslichkeitstest (L-Test) einen Wert von 8%.

Siebanalyse M1:

auf Sieb

1,60 mm 6 Gew.-%
1,25 mm 76 Gew.-%
1,00 mm 8 Gew.-%
0,80 mm 4 Gew.-%

durch Sieb

0,80 mm 6 Gew.-%.

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens (L-Test) wurden in einem 2 l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) eingestreut und 1,5 Minuten bei 30°C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härte von 16°d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlauge durch ein Sieb (80 µm) abgossen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40°C ± 2°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittlrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20% voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich.

Die Neigung zur Gelierung beim Auflösen in der wäßrigen Flotte wurde in einem Handtuchtest und einem Schüsseltest untersucht: Hierzu wurden in einer Waschschißel aus dunklem Kunststoff (beispielsweise dunkelrot) in 5 l Leitungswasser (16°d, 30°C) 25 g von M1 eingestreut. Nach 15 Sekunden wurde das Mittel mit der Hand in der Schüssel verteilt. Nach weiteren 15 Sekunden wurde 1 blaues Frottierhandtuch in die Waschflotte gegeben und wie in einer typischen Handwäsche bewegt. Nach 30 Sekunden wurde mit dem Handtuch die Wand der Schüssel abgewischt. Schließlich wurde das Handtuch nach weiteren 30 Sekunden ausgewrungen und visuell benotet. Dabei bedeuten:

Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände

Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände

Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände

ab Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge

Die Waschlauge wurde abdekantiert und der Rückstand nach Behandlung mit 5 bis 10 ml Wasser ebenfalls visuell benotet. Dabei bedeuten:

Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände

Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände, sehr fein verteilt, bei Zugabe von Wasser nicht gelierend

Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände,

ab Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge, Agglomerat- bis Klumpenbildung, bei Zugabe von Wasser gelierend.

M1 erzielte sowohl im Handtuchtest als auch im Schüsseltest Noten von 1—2.

Zum Vergleich wurde ein Mittel V1 hergestellt, das dieselben Inhaltsstoffe im Endprodukt enthielt, bei dem aber das Copolymere nicht in Pulverform, sondern als etwa 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung in das Verfahren eingebracht worden war. Das überschüssige Wasser wurde anschließend in einer Wirbelschicht weggetrocknet. Das Schüttgewicht des Extrudats lag 770 g/l, der L-Test ergab einen Wert von 28%. Im Handtuchtest erhielt V1 die Note 3—4, im Schüsseltest sogar die Note 4.

Das Waschmittel M2 erwies sich als besonders günstig zum Waschen von farbigen Textilien. Zu seiner Herstellung wurden 65,71 Gew.-% des Sprühgetrockneten Granulats 2 (Zusammensetzung siehe unten) mit 11,83 Gew.-% eines in der Wirbelschicht hergestellten Alkylsulfat-Compounds (Zusammensetzung: 75 Gew.-% C₁₂—C₁₈-Alkylsulfat, 17 Gew.-% Natriumsulfat, 3 Gew.-% Natriumcarbonat, 1 Gew.-% Wasser, Rest Salze aus Lösungen), 2,96 Gew.-% copolymerem Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure (Pulverform), 6,99 Gew.-% Trinatriumcitrat-dihydrat, 3,59 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000 und 8,92 Gew.-% C₁₂—C₁₈-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO wie oben beschrieben zu einem Vorge-misch vermischt und extrudiert.

Das Extrudat wies bei der angegebenen Siebanalyse ein Schüttgewicht von 811 g/l auf und erzielte im oben beschriebenen Löslichkeitstest (L-Test) einen Wert von 2%. Der Schüsseltest ergab eine Note von 1—2.

Siebanalyse M1:

auf Sieb

1,60 mm 2 Gew.-%

1,25 mm	90 Gew.-%
1,00 mm	7 Gew.-%
0,80 mm	0 Gew.-%

5 durch Sieb

0,80 mm 1 Gew.-%

10 Zum Vergleich wurde wieder ein Mittel V2 hergestellt, das dieselben Inhaltsstoffe im Endprodukt enthielt, bei dem aber das Copolymere nicht in Pulverform, sondern als etwa 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung in das Verfahren eingebracht worden war. Das überschüssige Wasser wurde anschließend in einer Wirbelschicht weggetrocknet. Das Schüttgewicht des Extrudats lag deutlich unterhalb von 800 g/l, der L-Test ergab einen Wert von oberhalb 20%. Wurde das Alkylsulfat-Compound nicht koextrudiert, sondern gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung P 195 19 139.0 nachträglich zugemischt, so lag das Schüttgewicht des Extrudats bei 780 g/l, der L-Test

15 ergab einen Wert von 7% und der Schüsseltest eine Note von 1—2.
Nach dem Aufbereiten von 90 Gew.-Teilen des Extrudats M2 mit 3 Gew.-Teilen Enzymgranulat, 4 Gew.-Teilen eines Schauminhibitor-Granulats, 2,5 Gew.-Teilen eines Polymeren (Repelotex®, Handelsprodukt der Firma Rhône-Poulenc) sowie 0,5 Gew.-Teilen Kieselsäure (zur nachträglichen Oberflächenbehandlung) wurde ein Mittel A2 erhalten, welches ein Schüttgewicht von 820 g/l (Schüttgewichtserhöhung!) mit einem L-Testwert von 7% bei gleichgebliebener Schüsseltestnote aufwies.

20 Wurden hingegen 90 Gew.-Teile des Vergleichsextrudats mit zugemischtem Alkylsulfat-Compound entsprechend aufbereitet, so stieg der L-Test auf 12% an, während das Schüttgewicht auf 735 g/l sank.

Erfindungsgemäße Mittel wurden auch hergestellt durch Einbringen von 3 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid über ein sprühgetrocknetes Compound, welches anschließend mit dem nichtionischen Tensid aufbereitet

25 worden war.
Erfindungsgemäße Mittel wurden beispielsweise auch hergestellt durch Einsatz eines Bindemittelgemisches aus Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000 und einem Cetylstearylalkohol mit durchschnittlich 20 EO in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 2 bis 5 : 1.

30 Erfindungsgemäße Produkte wurden auch hergestellt, indem als Alkylbenzolsulfonat ein Natrium-C₉—C₁₃-Alkylbenzolsulfonat-Pulver aus 85 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 4,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 3,5 Gew.-% Natriumsulfat, 2 Gew.-% Natriumchlorid und 4 Gew.-% Wasser und unsulfurierte Anteile im Vorge-misch eingesetzt wurde. Die Extrudate wiesen in Abhängigkeit von ihrer sonstigen Rezeptur Werte im beschriebenen L-Test von weniger 15% bzw. von weniger als 10% auf. Wurde in den Vergleichsbeispielen anstelle des Alkylbenzolsulfonat-Pulvers eine konzentrierte wäßrige Alkylbenzolsulfonat-Paste eingesetzt und das Wasser

35 anschließend weggetrocknet, so wiesen alle Produkte im L-Test einen Wert oberhalb 20% auf.

Zusammensetzungen der sprühgetrockneten Granulate

Sprühgetrocknetes Granulat 1:

40 26,30 Gew.-% C₉—C₁₃-Alkylbenzolsulfonat
1,10 Gew.-% Talgfettalkohol mit durchschnittlich 5 EO
1,40 Gew.-% C₁₂—C₁₈-Natriumfettsäureseife
9,40 Gew.-% Natriumcarbonat
45 4,00 Gew.-% Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und Maleinsäure
39,50 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz)
2,80 Gew.-% amorphes Natriumdisilikat
13,60 Gew.-% Wasser
Rest Salze aus Lösungen.

Sprühgetrocknetes Granulat 2:

12,07 Gew.-% C₉—C₁₃-Alkylbenzolsulfonat
3,00 Gew.-% C₁₂—C₁₈-Natriumfettsäureseife
55 0,03 Gew.-% Natriumhydroxid
4,15 Gew.-% Natriumcarbonat
0,80 Gew.-% Phosphat
0,80 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon
57,75 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz
60 4,15 Gew.-% Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure
16,65 Gew.-% Wasser
Rest Salze aus Lösungen

Patentansprüche

65 1. Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formge-

bung, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds enthält, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskraften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß

— das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und

— im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds- bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% aufweist, wobei dieses Wasser nicht in freier Form vorliegt und vorzugsweise der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder Silikaten gebundenem Wasser nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 7 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol aufweist, wobei die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside und des desintegrierend wirkenden Bindemittels in das Vorgemisch vorzugsweise getrennt erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt der im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe bzw. der Erweichungspunkt der im Vorgemisch eingesetzten Compounds oberhalb von 45°C und vorzugsweise bei mindestens 50°C liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Vorgemisch Compounds und Rohstoffe eingesetzt werden, die zu 80 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung zu mindestens 90 Gew.-% einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt aufweisen als unter den Verfahrensbedingungen erreicht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Verdichtungsschritt in einem Temperaturbereich wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20 °C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden, welche sich in einer Konzentration von 8 g Bindemittel auf 1 l Wasser bei 30°C innerhalb von 90 Sekunden nahezu vollständig lösen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Bindemittel eingesetzt werden, welche bereits bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100°C und insbesondere bis 90°C vollständig als Schmelze vorliegen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe zur Herstellung des festen und rieselfähigen Vorgemisches zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen und insbesondere bei Temperaturen bis 35°C, in einer üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtung vorgelegt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel als letzte Komponente in das Vorgemisch gegeben werden, wobei ihre Zumischung unter derartigen Bedingungen durchgeführt wird, daß eine möglichst gleichmäßige, homogene Verteilung des Bindemittels — als erstarrte Schmelze oder als Pulver — in dem Feststoffgemisch erreicht wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einarbeitung des Bindemittels bei Temperaturen erfolgt, bei denen das Bindemittel in Form einer Schmelze vorliegt, wobei bevorzugte Temperaturen der Schmelze bei 60 bis 150°C, insbesondere im Temperaturbereich von 80 bis 120°C liegen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischvorgang solange fortgesetzt wird, bis die Schmelze erstarrt ist und das Vorgemisch in fester, rieselfähiger Form vorliegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vorgemisch eingesetzt wird, dessen Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verfahrenstemperatur im eigentlichen Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel (oder die Bindemittel) als Schmelze vorliegt, eingestellt wird, wobei die Verfahrenstemperatur vorzugsweise aber nicht mehr als 20°C über der Schmelztemperatur bzw. des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis maximal 150°C, vorzugsweise bis maximal 100°C und insbesondere bis 75°C aufweist und die Verfahrenstemperatur 10°C und insbesondere maximal 5°C ober-

halb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, also im Verdichtungs-
bereich zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten liegt und insbesondere maximal 3 Minuten beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung durch Extrusion erfolgt, wobei das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich mittels eines rotierenden Abschlagmessers, vorzugsweise zu etwa kugelförmigen (perlenförmigen) bis zylindrischen Granulatkörnern, verkleinert wird und die Temperaturführung im Übergangsbereich der Extruderschnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 60 Minuten liegt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das verdichtete Gut direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat Temperaturen nicht oberhalb von 60°C, vorzugsweise zwischen 35 und 60°C und insbesondere zwischen 40 bis 55°C aufweisen.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

21. Teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, Compound oder behandelter Rohstoff hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei aus Compounds und/oder Rohstoffen hierfür zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei die Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds- bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, dadurch gekennzeichnet, daß das Löseverhalten des teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels von dem Löseverhalten der eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds abhängig ist.

22. Mittel nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Waben-ähnliche Struktur aufweist, wobei die Waben mit Feststoff gefüllt sind.

23. Granuliertes oder extrudiertes Waschmittel nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 80 Gew.-% aus erfindungsgemäß hergestellten Compounds und/oder behandelten Rohstoffen besteht und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulat oder Basisextrudat besteht, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn die restlichen Bestandteile ebenfalls Compounds oder behandelte Rohstoffe sind, welche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 hergestellt wurden.

24. Mittel gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es als Außenhülle staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) aufweist, welche durch Schmelzagglomeration angeklebt wurden.